

Searching PAJ

第1頁, 共1頁

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-072164

(43)Date of publication of application : 16.06.1981

(51)Int.Cl.

C23C 1/08

C23F 17/00

(21)Application number : 54-149477

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 20.11.1979

(72)Inventor : HAYASHI YUKIO

KUDO YOSHIO

FURUSAWA TAKETOSHI

(54) CHEMICALLY WASHING METHOD FOR STEEL MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the corrosion of a steel member due to scale and rust with a single soln. by descaling the member with an org. acid soln. pH-adjusted with an org. acid or an aqueous ammonia and adding a pH adjusting agent, polyphosphate and nitrite to the soln. to carry out rust preventive treatment.

CONSTITUTION: An aqueous soln. of one or more kinds of org. acids selected from citric acid, malic acid, gluconic acid and glycolic acid is adjusted to 3.0W3.5pH with sulfamic acid and/or tartaric acid or an aqueous ammonia, and a steel member is descaled by dipping in the resulting soln. To the soln. are then added one or more among an aqueous ammonia, ethanolamine and hydrazine as a pH adjusting agent, one or more kinds of polyphosphates selected from polyphosphate, ultraphosphate and metaphosphate and nitrite, and rust preventive treatment is carried out with the soln. adjusted to 5W9pH. At this time, the org. acid concn. is also adjusted so as to prevent the precipitation of leached Fe ions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-72164

⑤Int. Cl.³ ·
C 23 C 1/08
C 23 F 17/00

識別記号

序内整理番号
7178—4K
6411—4K

③公開 昭和56年(1981)6月16日

発明の数	1
審査請求	未請求

(全 5 頁)

④鉄鋼製部材の化学的洗浄法

特 庫 8854-149477

●出 願 昭54(1979)11月20日

發明者 林行男

長崎市鮑の浦町1番1号三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑦發明者 工藤良夫

長崎市熊の浦町1番1号三菱重

工業株式会社長崎研究所内

⑫発 明 者 古沢武敏

長崎市飽の浦町1番1号三菱重
工業株式会社長崎研究所内

⑦出 願 人 三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑭復代理人 弁理士 内田明 外1名

明 趙 葵

1. 發明 の 名 称 鉄鋼製部材の化学的洗滌法

2 特許請求の範囲

スルファミン酸、安息酸 *o*-*tert*-ブチル 1 種、*p*-*tert*-ブチル
アミノ安息酸水を添加して pH を 3.0 ~ 3.5 に
調整したく、スルファミン酸、グリコン酸、グ
リコール酸 *o*-*tert*-ブチル 1 種の有機酸溶液で脱ス
ケールした後、同溶液にアンモニア水、エタノ
ールアミン、ヒドラジンのうちの少なくとも 1 種
の pH 調整剤とポリりん酸塩、ウルトラりん酸塩、
メタりん酸塩のうちの少なくとも 1 種の重合りん
酸塩および亜硫酸塩を添加し pH を 5 ~ 9 にして
防錆処理することを特徴とする鉄鋼製部材の化
学的洗浄法。

3. 結晶の純度を説明

本発明は、鉄鋼製機頭を含む鉄鋼製部材を一
般で脱スケール及び防錆処理する化学洗淨法に
関する。

蒸気発生プラントや化学プラントなどの水あるいは蒸気が進む系統のスケールや腐化による腐

食を防止する目的で、あるいは駆動系の火力プラントのボイラその他の鉄鋼製機器類に対して腐蝕性を向上させるために酸洗剤によってスケールや錆を完全に除去したのち、水洗により塵埃を十分に排出し、最後に防腐処理によって洗浄面を防腐保護している。

このような脱洗淨から防錆処理までの化学洗淨法として具体的にけ率：表に示す4例等の方法があるが、いずれも次のような欠点を有している。

(1) 化学洗淨工程として酸洗淨→水洗→くえん
練リン→中和防銹吸工工程からなっている
ため、工程数が多いという特徴はかりでな
く、特に水洗から中和防銹までの処理に数十
時間も要し、徹夜作業とすることも多く、多
量の労力と費用を要する。

(2) 焼洗槽から中和防蝕処理までの化学洗浄による施設等は、工程が複雑なため焼洗槽と中和防蝕保有水量の4〜5倍にもなり、その施設処理に多大の労力と費用を要する。

(2)

第1表

方法	洗浄工程	使用薬品及び濃度	洗浄条件	所要時間
(a)	酸洗浄	くえん酸、グリコール酸等の有機酸 2~3 wt% インヒビター 0.5~0.5 %	80~90℃	約7時間
	水洗	純水	水洗水のpHが5以上になるまで	約10時間
	リンス	くえん酸 0.1~0.2 wt%	40~50℃	約2時間
	中和防錆	アンモニア水 pH 9~10 ヒドラジン 500ppm	70~80℃	約8時間
(b)	酸洗浄	(a)に同じ	(a)に同じ	(a)に同じ
	水洗	(a)に同じ	(a)に同じ	(a)に同じ
	リンス	(a)に同じ	(a)に同じ	(a)に同じ
	中和防錆	アンモニア水 pH 9~10 亜硝酸ナトリウム 0.5~0.5 wt%	(a)に同じ	(a)に同じ

すた、鉄酸に2重量%以上のオキシ酸を添加して酸洗浄した後、酸液を排出することなく酸液にアルカリを添加して中和し、さらに防錆剤を添加して防錆を行なう酸洗浄法が、特公第46-14401号公報にて知られている。

(3)

すかわち本発明は、スルファミン酸、亜硫酸アギン酸、アギン酸、チチアギン酸、アンモニア水を添加してpHを3.0~5.5に調整したくえん酸、りんご酸、グリコン酸、グリコール酸、アギン酸等の有機酸を酸で脱スケールした後、同溶液にアンモニア水、エタノールアミン、ヒドラジンのうちの少なくとも1種のpH調整剤とポリリン酸塩、ウルトラリン酸塩、メタリン酸塩のうちの少なくとも1種の重合りん酸塩および亜硝酸塩を添加しpHを5~9にして防錆処理することを特徴とする鉄鋼製部材の化学的洗浄法に関する。

以下、本発明方法で使用する各薬品の作用について説明する。

(1) 有機酸：

本発明では、スルファミン酸、亜硫酸、くえん酸、りんご酸、グリコン酸、グリコール酸が使用でき、このうち後四者はアンモニア水を加えてpH3.0~5.5に調整してかく。

本発明の有機酸は、鉄スケールを溶解して脱スケールを行なうことが主目的であり、

(5)

特開第56-72164(2)

この方法は、鉄酸によつてスケールを除去し、上記のオキシ酸によつて溶出した鉄イオンの封鎖を行なうのであるが、防錆処理終了後に行なう水洗によつて鉄酸が残存すると、この鉄酸に原因する OH^- 、 SO_4^{2-} がボイラ運転時に鋼材の腐食因子とかるばかりでなく、中和剤として添加するアルカリのうち炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、アルカリ性りん酸ナトリウム等が残存すると高濃、高圧のボイラの場合、運転時にボイラ蒸気管の高圧部に腐蝕してアルカリ腐食を生起する因子とかる等の欠点があり、これらの欠点をなくするためには大量の水を使用した長時間の水洗によつて上記腐食の因子を完全に除去する必要がある。

本発明は以上の諸点に照みて考案されたもので、鉄鋼製部材の化学洗浄工程を、除錆・脱スケール工程と防錆処理工程の2工程とし、しかもこの2工程を上記の公知方法にみられるような欠点のない実質的に一役で、迅速、簡便に行なうことのできる化学洗浄法を提供するものである。

(4)

上記の前二者は鉄スケールの溶解力が極めて大きい、上記の後四者は鉄スケールの溶解力が小さく、そのまま用いたのでは完全な脱スケールを行なうことができない。しかし本発明者等の研究の結果、これらをアンモニア水でpH3.0~5.5に調整すれば、鉄スケールの溶解力が著著に増大することが判明した。上記の後四者にアンモニア水を加えてpH調整するのは、この知見に基づくものである。

また、これらの有機酸は鉄鋼製部材の脱スケールの他に防錆処理時の溶出鉄の沈殿封鎖が目的であるため、有機酸の最適使用濃度はスケール中の鉄量によつて決定するのが好ましい。

ところで本発明法を適用する火力プラントのボイラの場合、酸洗浄による溶出鉄は通常3000~5000ppmの範囲内にあるので、鉄スケールを溶解するための有機酸濃度は2~3wt%でよいが、本発明法はスケール除去後、酸液に直接pH調整剤、重合りん酸塩及び

(6)

亜硝酸塩を添加してpH5~9の範囲に調整し、防錆処理するので、その時溶出鉄イオンが沈澱しきれだけの有機酸濃度が必要である。

鉄イオンに対する有機酸の耐蝕力は防錆時のpHによつて異なり、高pHになる程耐蝕力は低下し、また有機酸の種類によつても異なる。そこで鉄スケール量が多い鉄器類の化学洗浄に当つては耐蝕力の高い有機酸を使用すべきであり、その優秀性が有機酸の組成を同じにした場合、くえん酸>グリコン酸>りんご酸>スルファミン酸>グリコール酸>酒石酸の順となる。

溶出鉄イオン量に対し、有機酸濃度が不足すると防錆処理時に耐蝕力を失つて水酸化鉄の沈澱を生成し、洗浄面を汚染するばかりでなく、防錆皮膜の化成にも悪影響を及ぼすので、鉄鋼製設備類の鉄スケール量に応じて有機酸の選択並びに防錆処理時のpH選択が必要である。

なお、有機酸は腐食食抑制剤併用すること

(7)

度になると防錆処理時のpHを5~6とするような場合、鋼材面の腐食が増して防錆皮膜の緻密性に欠け、防錆効果を低下するので、そのような場合は0.02~0.05 wt%程度で充分であり、pH7~9とするような場合は0.02~0.1 wt%でもよい。

本発明の防錆処理時の防錆機構は明らかでないが、重合りん酸塩と亜硝酸塩の2種を併用添加することによつて、重合りん酸塩あるいは亜硝酸塩の単独に比し、防錆効果が1.5~2倍に増大すること及び化成皮膜の表面状態が非常に緻密で光沢性の干渉色を呈していることから、適正pH溶液中では重合りん酸塩が鉄表面と反応して不溶性の第二りん酸鉄($Fe_2(PO_4)_3$)及び第三りん酸鉄($Fe_3(PO_4)_2$)の不動態化膜が鉄表面に生成結晶化する際に亜硝酸塩がその化成皮膜生成の促進剤として作用するためと考えられる。

(3) pH調整剤

上記の防錆処理の際に添加されるpH調整剤

(8)

特開昭56-72164(3)

もので、この腐食食抑制剤としては従来公開のもので使用できる。例えば、アミン系腐食抑制防食剤であるヒボンE-4、ヒボンE-1.5.0(杉村化学工業(株)製、商品名)、イビット0.0AR(住友化学工業(株)製、商品名)等が使用できる。

(2) 重合りん酸塩及び亜硝酸塩

重合りん酸塩及び亜硝酸塩は、防錆処理時の防錆剤として作用し、重合りん酸塩としてはポリりん酸の Na_x 、 K_x 塩(一般式 $M_{2x+2}P_nO_{3n+1}$ 、 M :1価の陽イオン、酸化物モル比 $M_2O/P_2O_5=1\sim2$)、ウルトラりん酸の Na_x 、 K_x 塩(一般式 $(H_2O)_xP_nO_{3n+1}$ 、 M :1価の陽イオン、 $0<x<1$)、メタリン酸の Na_x 、 K_x 塩(一般式 $Na_x(PO_3)_n$ 、 M :1価の陽イオン、酸化物モル比 $M_2O/P_2O_5=1$)などが有効であり、亜硝酸塩としては Na 、 K 塩が有効である。

重合りん酸塩の添加濃度は0.1 wt%前後で充分であり、亜硝酸塩の添加濃度は0.02~0.1 wt%程度でよい。亜硝酸塩があまり高濃

(9)

度はアンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドラミンのうちの少くとも1種である。

これら有機酸で脱スケールしたのち、同溶液中に重合りん酸塩及び亜硝酸塩と同時、あるいは順次添加して防錆処理液のpHを5~9、好ましくは6~8に調整すればよい。防錆処理時のpHが5未満では鋼材の腐食が増して防錆皮膜の緻密性に欠け、防錆効果が低下するので好ましくない。またpH9を超えると防錆皮膜の化成量が少なく防錆効果も低くなる。

以下、実施例をあげ、本発明方法を更に詳述する。

実施例

試2夜の腐液(くえん酸、りんご酸、グリコン酸、グリコール酸はあらかじめアンモニア水でpH5に調整したもの)120ccに腐食抑制剤ヒボンE-4(杉村化学工業(株)製、商品名)を0.5 wt%添加した溶液に四三酸化鉄(Fe_3O_4)を主成分とするスケールの付着しているが

(10)

イラチューブ（外径30φ、内径20φのもの）を5mmの長さで輪切りし、チューブの外周スケールを切削除去したもの）を浸漬し、85～90℃で6時間保持した。次に同酸液にpH調整剤、重合りん酸塩及び亜硝酸塩を添加して、第2投のように調整し、80～85℃で2時間防錆処理した。防錆処理後の試験片を軽く水洗して、自然乾燥させ、腐蝕試験を行ない、内面による防錆効果の評価を行なった。

その結果は第2表に示すように、いずれの有機酸でもスケール除去は完全であるが、防錆処理時の有効pHは5～9の範囲で、pH6～8の範囲が特に好ましい。また防錆処理時に鉄の沈殿生成があると、適正pH範囲内でも水酸化鉄の沈殿が腐蝕面に付着して防錆効果を悪くしていることがわかる。沈殿生成は有機酸濃度とpHに影響しており、酸洗浄による溶出鉄イオンが4000ppmを超えるような場合は、いん酸、りんご酸、スルファミン酸、グリコン酸を除くグリコン酸及び胡石酸は、防錆処理時のpHを6まで

特開56-72164(4)
下げることによつて、鉄の沈殿生成もなくなり、有機酸濃度も少なくて済み、防錆効果もよくなることわかる。

第 2 表

原液組成 有機酸	防錆液組成（酸洗浄後の酸液に添加）			防錆時 のpH	試 験 結 果			
	重合りん酸塩	pH調整剤	亜硝酸塩		スケール除去状況／溶出鉄量	防錆時の沈殿有無	防錆処理後の防錆効果	
くえん酸 8%	トリポリりん酸ソーダ 0.1%	アンモニア水	亜硝酸ソーダ0.02%	4	完全に除去	6700ppm	無	×
〃	〃	〃	〃	5	〃	6500ppm	〃	○
〃	〃	〃	〃	6	〃	6400ppm	〃	◎
〃	〃	〃	〃	7	〃	6200ppm	〃	◎
〃	〃	〃	〃	8	〃	6050ppm	〃	◎
〃	〃	〃	〃	9	〃	6100ppm	〃	◎
〃	ピロりん酸ソーダ 0.1%	モスチールアミン	〃	7	〃	6300ppm	〃	◎
〃	テトラポリりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6100ppm	〃	◎
〃	ヘキサポリりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
〃	ヘキサポリりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6200ppm	〃	◎
〃	アセチルりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6100ppm	〃	◎
〃	ヘキサポリりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6300ppm	〃	◎
〃	ウルトラりん酸ソーダ 0.1%	〃	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
〃	トリポリりん酸カリウム 0.1%	モスチールアミン	亜硝酸カリウム0.01%	6	〃	6000ppm	〃	○
〃	〃	トリエチルアミン	〃	〃	〃	6700ppm	〃	○
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
〃	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	6300ppm	〃	◎
〃	〃	モスチールアミン	〃	〃	〃	6200ppm	〃	◎
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
りんご酸 4%	トリポリりん酸ソーダ 0.1%	アンモニア水	亜硝酸ソーダ0.05%	7	〃	6400ppm	〃	◎
〃	〃	モスチールアミン	〃	〃	〃	6300ppm	〃	◎
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎
スルファミン酸 3%	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	6200ppm	〃	◎
〃	〃	モスチールアミン	〃	〃	〃	6400ppm	〃	◎

03

特開2005-72164(5)

メタリン酸 5%	トリポリリン酸ソーダ 0.1%	ヒドラジン	亜硫酸ソーダ 0.05%	7	完全に除去	4200ppm	無	◎
グリコール酸 5%	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	4400ppm	〃	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	〃	4100ppm	〃	◎
〃	〃	ヒドラジン	〃	〃	〃	4100ppm	〃	◎
グリコール酸 5%	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	4400ppm	無	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	〃	4100ppm	〃	◎
〃	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	4200ppm	無	◎
〃 1%	〃	〃	〃	〃	〃	4400ppm	〃	◎
炭石酸 5%	〃	〃	〃	〃	〃	4100ppm	無	◎
〃	〃	モノエタノールアミン	〃	〃	〃	4150ppm	〃	◎
〃	〃	アンモニア水	〃	〃	〃	4500ppm	無	◎
〃 1%	〃	〃	〃	〃	〃	4400ppm	〃	◎
くえん酸 1.5%	トリポリリン酸ソーダ 0.05%	アンモニア水	亜硫酸ソーダ 0.05%	〃	〃	4500ppm	〃	◎
グリコール酸 1.5%	トリポリリン酸ソーダ 0.05%	モノエタノールアミン	亜硫酸カリウム 0.05%	〃	〃	〃	〃	◎

防錆処理後の
防錆効果表示

◎ : 防外腐食試験で7日間以上発錆なし
○ : 〃 〃 〃 5日間以上発錆なし
× : 〃 〃 〃 2日間で発錆する

84

以上詳述したように本発明は、新設時及び更新時の火力プラント、化学プラント等のボイラ、熱交換器その他の鉄鋼製部材の化学洗浄法として最適であり、

- (1) 酸洗後の水洗を必要としない工程の化学洗浄法であるので、化学洗浄所要時間は従来法に比し約 $\frac{1}{2}$ に短縮し、それによる労力と人件費を大幅に削減できる。
 - (2) 脱スケール後の酸液にpH調整剤、重なりん酸塩及び亜硫酸塩の3種を併用添加することによって、pH調整剤と重なりん酸塩あるいはpH調整剤と亜硫酸塩の2種併用に比し、その防錆効果は1.5～2倍に増大する。
 - (3) 本発明法は、工程一般形であるので、化学洗浄により生ずる腐蝕量は従来法に比し約 $\frac{1}{2}$ に減少し、その腐蝕処理に要する費用もはば半減する。
- という工率的に極めて顕著な効果を奏するものである。

また、本発明方法は、前記の特公開44-

84

16401号方法に比べ、

- (1) 酸液を全く使用していないばかりでなく、防錆処理時のpH調整剤として残留しても高濃酸中で無害なものに分解するものを使用しているため、水洗は簡単でよく、水の使用量および水洗時間は少なくてよい。
- (2) 上記公知方法と同じ亜硫酸塩を用いているが、次項で述べるように公知方法では防錆剤として用いるのに対し、本発明法ではいわば防錆促進剤として用いており、使用濃度が公知方法の0.1～1wt%に比し、0.02～0.1wt%で充分である。
- (3) 公知方法の防錆作用は一般に亜硫酸塩皮膜とされているものによるが、本発明法では重なりん酸塩と鋼材面との反応が亜硫酸塩によつて促進され、鋼材面に不溶性の緻密な第二、第三りん酸鉄の不動態化膜を形成したことによるもので、防錆効果が公知方法の約2～5倍も増大する。

等の効果を奏する。

89

-319-

Best Available Copy